

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-039916

(43)Date of publication of application : 20.02.1988

(51)Int.Cl.

C08G 61/12

C08G 73/00

H01M 4/60

(21)Application number : 62-065767

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 23.03.1987

(72)Inventor : FURETSUDO UDORU  
ARAN JIEE HIIGAA

(30)Priority

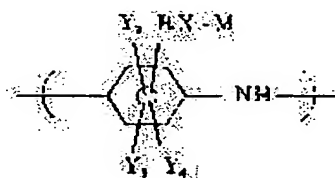
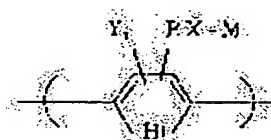
Priority number : 61 64272 Priority date : 24.03.1986 Priority country : JP

## (54) ELECTRIC CONDUCTOR HAVING SELF-DOPABILITY AND NOVEL POLYMERIC COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electroconductive self-doped polymer which can be rapidly doped or dedoped, consisting of repeating units a specified proportion of which have at least one covalently bonded Bronsted acid group and therefore having a main chain structure which can give a  $\pi$ -electron conjugated system.

CONSTITUTION: This electroconductive self-doped polymer consists of a number of monomer units 0.01W100mol% of which have a covalently bonded Bronsted acid group and a  $\pi$ -electron conjugated system along the main chain. In said self-doped polymer, it is preferable to select a monomer unit having a covalently bonded Bronsted acid group from the repeating structural units of formulas I and II, wherein Ht is a hetero group, Y1, Y2, Y3 and Y4 are selected independently of each other from the group consisting of hydrogen and -R-X-M, wherein R is a 1W10C linear or branched alkyl, ether, ester or amide component, X is an anion of a Bronsted acid and M is an atom which can give a positive monovalent counter ion when oxidized.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-39916

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 61/12  
73/00  
H 01 M 4/60

識別記号

N L J  
N T B

庁内整理番号

A-2102-4J  
A-2102-4J  
2117-5H

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月20日

審査請求 未請求 発明の数 5 (全23頁)

⑮ 発明の名称 自己ドーピング機能を有する導電体及び新規高分子化合物

⑯ 特 願 昭62-65767

⑰ 出 願 昭62(1987)3月23日

優先権主張 ⑱ 昭61(1986)3月24日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭61-64272

㉑ 発 明 者 フレッド・ウドル 米国93111カリフォルニア州サンタバーバラ・ピア・マリ  
ア 4539

㉒ 発 明 者 アラン・ジェー・ヒー 米国93103カリフォルニア州サンタバーバラ・ラス・アル  
トラス・ロード1042

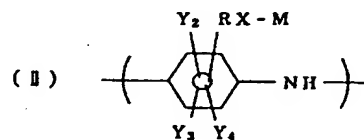
㉓ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

㉔ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

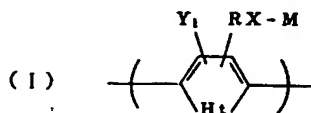
1. 発明の名称 自己ドーピング機能を有する導  
電体及び新規高分子化合物



## 2. 特許請求の範囲

1. 多数のモノマー単位から成り、該単位の約0.01~約100モル%は少なくとも1つのプレnstテッド酸基を共有結合させて成る、主鎖に沿ってπ電子共役系を有する導電性自己ドーブトポリマー。

2. 前記プレnstテッド酸基を共有結合させて成るモノマー単位を下記の構造(I)又は(II):



(式中、Htはヘテロ基であり、Y1、Y2、Y3及びY4は独立に水素、-R-X-Mから成る群より選び、Rは炭素数1~約10の線状又は枝別れアルキル、エーテル、エステルあるいはアミド成分であり、Xはプレnstテッド酸アニオンであり、Mは酸化した場合に正の一価対イオンを生じる原子である)。

から選ぶ特許請求の範囲第1項記載のポリマー。

3. HtはNH、S、O、Se及びTeから成る群より選び、Y1、Y2及びY4は水素であり、Rは炭素数約1~10の直鎖アルキル或はエーテル基であり、XはCO2或はSO3であり、MはH、Li、Na及びKから成る群より選ぶ特許請求の範囲第2項記載のポリマー。

4. Ht はNH或はSであり、Rは炭素数2～約4の線状アルキルであり、MはH、Li及びNaから成る群より選ぶ特許請求の範囲第3項記載のポリマー。

5. プレンステッド酸基を共有結合させて成る前記モノマー単位をI式の構造によって与える特許請求の範囲第3項記載のポリマー。

6. プレンステッド酸基を共有結合させて成る前記モノマー単位をI式の構造によって与える特許請求の範囲第4項記載のポリマー。

7. プレンステッド酸基を共有結合させて成る前記モノマー単位をII式の構造によって与える特許請求の範囲第3項記載のポリマー。

8. プレンステッド酸基を共有結合させて成る前記モノマー単位をII式の構造によって与える特許請求の範囲第4項記載のポリマー。

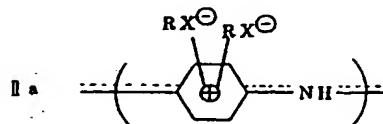
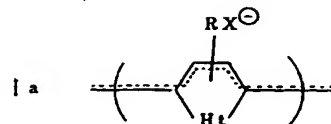
9. 特許請求の範囲第1項記載のホモポリマー。

10. 特許請求の範囲第1項記載のコポリマー。

11. 特許請求の範囲第1項記載の両性イオン

性ポリマー。

12. 前記モノマー単位を下記の構造:



(式中、Ht はヘテロ基であり、Rは炭素数1～10の線状又は枝分れアルキル、エーテル、エステル或はアミド成分であり、Xはプレステッド酸アニオンである)

から選ぶ特許請求の範囲第1項記載の両性イオン性ポリマー。

13. Ht はNH、S、O、Se及びTeから成る群より選び、Rは炭素数1～10の直鎖アルキル或はエーテル基であり、XはCO<sub>2</sub>或はSO

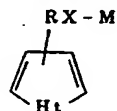
である特許請求の範囲第12項記載の両性イオン性ポリマー。

14. Ht はNH或いはSであり、Rは炭素数2～約4の線状アルキルである特許請求の範囲第13項記載の両性イオン性ポリマー。

15. 導電性基体の特許請求の範囲第1項記載のポリマーで被覆して成る電気化学電池用電極。

16. 導電性基体の特許請求の範囲第1.1項記載のポリマーで被覆して成る電気化学電池用電極。

17. 下記の構造:

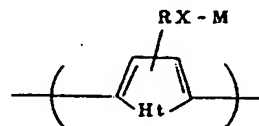


(式中、Ht はヘテロ基であり、Mは酸化した場合に正の一価対イオンを生じる原子であり、Xはプレステッド酸基であり、Rは炭素数1～約10の線状又は枝分れアルキル、エーテル、エステル或はアミドである)

を有するモノマーを含む電解溶液を与え:

該電解溶液中に作用電極及び対向電極を浸漬し:

該作用電極及び該対向電極に電圧をかけ、それにより該作用電極における該モノマーの重合を行なって下記式の繰返し構造:



(式中、Ht、M、X及びRは上に規定した通りである)

を有するポリマーを製造する

工程を含む自己ドーブト両性イオン性ポリマーの製造方法。

18. 前記重合を温度約-30℃～約25℃において行なう特許請求の範囲第17項記載の方法。

19. 前記モノマーをチオフエン-3-酢酸、メチルチオフエン-3-(2-エタンスルホネート)及びメチルチオフエン-3-(4-ブタンス

ルホネート)から成る群より選ぶ特許請求の範囲第17項記載の方法。

20. メチルチオフエン-3-(2-エタンスルホネート)を含む導電性ポリマーの製造に有用な化合物。

21. メチルチオフエン-3-(4-エタンスルホネート)を含む導電性ポリマーの製造に有用な化合物。

22. ポリアニリンジエステルを与え、

該ジエステルをヒドロキシドで処理して該ジエステルを対応するジカルボン酸に転化する工程を含む自己ドーピングポリアニリンの製造方法。

ロケミカル・ソサイアティ(J. Electrochem. Soc.), 1981年、1651頁以降、特開昭56-136469号、同57-121168号、同59-3870号、同59-3872号、同59-3873号、同59-196566号、同59-196573号、同59-203368号及び同59-203369号はポリアセチレン、シッフ塩基を有するキナゾンポリマー、ポリアリーレンキノン類、ポリ-パラ-フェニレン、ポリ-2,5-チエニレン等の高分子化合物が二次電池の電極材料として使用され得ることを教示している。

また、高分子化合物のその他の用途を提案するものとして、ポリアニリン[ジャーナル・オブ・エレクトロアナリティカル・ケミストリー、第111巻、111頁(1980年)、エー・エフ・ディアズ等又は同第161巻、419頁(1984年)、米山等]、ポリピロール[ジャーナル・オブ・エレクトロアナリティカル・ケミストリー、第149巻、101頁(1983年)、

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は総括的には導電性ポリマーの分野に関する。より詳細には、本発明はブレンステッド酸基をポリマーの主鎖に共有結合させた自己ドーブト(self-doped)共役ポリマーに関する。

#### 従来の技術

電子及び他の産業において用いるポリマーについての要求は益々厳しくなっている。また、電子部品の小型軽量化を可能とし及び自体長期安定性や優れた性能を有する材料の要求も増大している。

かかる要求を満足させるものとして、近年新しい導電性高分子或はポリマー材料の開発が盛んに行われてきており、また、かかる高分子化合物を利用する用途についても多くの提案がなされてきている。例えば、ビー・ジェー・ナイグレイ(P. J. Nigrey)等はケミカルコミュニケーション(Chem. Comm)、1979年、591頁以降にポリアセチレンを二次電池電極として用いることを開示している。また、ジャーナル・エレクト

エー・エフ・ディアズ等]、ポリチオフエン[ジャーナル・ド・フイジク、第44巻、6月号、C3-595頁(1983年)、エム・エー・ドルイ等、又はジャパン・ジャーナル・オブ・アプライド・フイジックス、22巻、7号、L412頁(1983年)、金藤ら]のエレクトロクロミック材料への使用が挙げられる。

当分野において知られているこれら導電性の高いポリマーは、代表的にはアクセプター又はドナーによるドーピングプロセスにより導電性にさせる。アクセプタードーピングでは、アクセプタードーブトポリマーの主鎖を酸化し、それにより正の電荷をポリマー鎖に導入する。同様に、ドナードーピングでは、ポリマーを還元し、それで負の電荷をポリマー鎖に導入する。ドーブトポリマーの電導性を誘起するのは、外部よりポリマー鎖に導入するこれら移動性の正或は負の電荷である。加えて、このような「p-タイプ」(酸化)或いは「n-タイプ」(還元)のドーピングは、ドーピングした後に実質的に全ての電子構造の変化、

例えば光学や赤外吸収スペクトルの変化を含む変化を誘起する。

#### 発明が解決しようとする問題点

すなわち、従来のドーピング方法では、全て、対イオンを外部のアクセプター或はドナー機能から誘導している。中性及びイオン状態の間の電気化学的サイクルの間に、対イオンがポリマー本体を出たり入ったりしなければならない。外部より導入する対イオンのこの固体状態の拡散が循環プロセスにおいて律速段階となることはしばしばである。これより、電気化学的或はエレクトロクロミックドーピング及び脱ドーピング操作においてこの制限を解消し、それにより応答時間を短縮することが望ましい。応答時間は、対イオンの移動に要する時間を短くできれば短縮し得ることを見出した。本発明はこの知見に基づくものである。

#### 問題点を解決するための手段

本発明は迅速にドーピング及び脱ドーピングすることができ、従来技術の導電性ポリマーに比べて安定なドーピング状態を長期に保つことができ

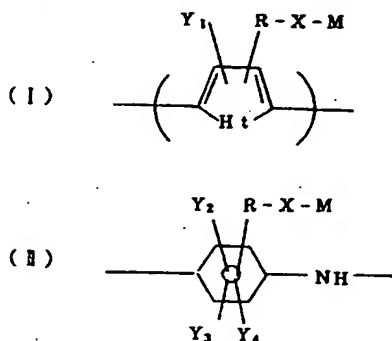
る導電性ポリマーを提供する。本発明のポリマーの優れた性質は導電性ポリマーを「自己ドーピング」状態で作り得る、すなわち、導電性を付与する対イオンをポリマー自体に共有結合させることができるという知見から生じる。よつて、従来技術のポリマーと対照して、対イオンを外部導入する必要を排除し、上述した律速拡散段階をも同様に排除する。

本発明のポリマーは少なくとも約1 S/cm程度の導電率を示すことができる。自己ドーフトポリマーは電気化学電池における電極として、エレクトロクロミックディスプレイ、電界効果トランジスター、ショットキーダイオード等における導電層として、或は迅速なドーピングカインेटクスを示す高導電性ポリマーが望ましい数多くの用途において使用することができる。

本発明は、最も広い態様において、多数のモノマー単位から成り、該単位の約0.01~100モル%は少なくとも1つのプレnstテッド酸基を共有結合させて成る、主鎖に沿って $\pi$ 電子共役系

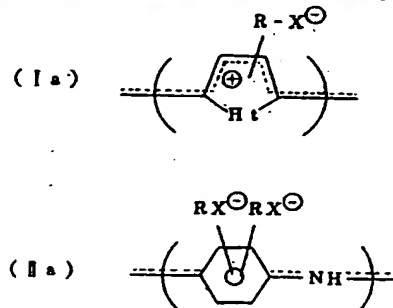
を有する導電性自己ドーフトポリマーを指向するものである。本発明は該ポリマーの両性イオン形をも含む。本発明の化合物の主鎖を形成することができるポリマーは、例えばポリピロール、ポリチオフェン、ポリイソチアナフテン、ポリアニリン、ポリ-p-フェニレン及びこれらのコポリマーを含む。

好ましい具体例では、上述した自己ドーフトポリマーは下記の構造(I)或は(II)から選ぶ繰り返し構造を有する：



ここで、I式において、Htはヘテロ基であり、Y1は水素、-R-X-Mから成る群より選び、Mは酸化した場合に正の一価対イオンを生じる原子或は基であり、Xはプレnstテッド酸アニオンであり、Rは炭素数1~約10の線状或は枝分れアルキル、エーテル、エステル或はアミド成分である。II式において、Y2、Y3及びY4は独立に水素、-R-X-Mから成る群より選び、R、X及びMはI式について挙げた通りである。

発明の更に別の好ましい具体例では、下記の(Ia)或いは(IIa)に従う繰返し両性イオン構造を有する導電性ポリマーを提供する：



(式中、Ht、R及びXは先に規定した通りである)。

本発明は更に、上記の自己ドーフトポリマーを製造するのに有用なモノマー、ポリマーの合成方法及びポリマーを用いた装置を指向するものである。

#### 詳細な説明

「導電性」なる用語はイオン化原子或は電子を通すことによって電荷を伝達する能力を言う。

「導電性」は化合物とは移動性イオン或は電子を包含する或は加入させた化合物、並びに酸化して移動性イオン或は電子を包含する或は加入させることができる化合物を含む。

「自己ドーピング」なる用語は、慣用のドーピング技法によってイオンを外部導入しないで物質を導電性にさせ得ることを意味する。本明細書中に開示する自己ドーピングポリマーでは、対イオンになり得るものをポリマーの主鎖に共有結合させる。

「プレnstテッド酸」なる用語は、1つ又はそ

れ以上のプロトン源として、すなわちプロトンドナーとして働くことができる化学種を言うのに用いる。例えば、マグローヒルの化学及び技術用語辞典(第3版、1984年)、220頁を参照のこと。これより、プレnstテッド酸の例はカルボン酸、スルホン酸、リン酸を含む。

本明細書中で用いる通りの「プレnstテッド酸基」なる用語は、上に規定した通りのプレnstテッド酸、プレnstテッド酸のアニオン(すなわち、プロトンを取り去った場合)、プレnstテッド酸アニオンと一面のカチオン性対イオンとを会合させたプレnstテッド酸の塩を意味する。

本明細書中で用いる通りの「モノマー単位」とはポリマーの繰り返し構造単位を言う。特定のポリマーの個々のモノマー単位は、ホモポリマーの場合のように同一であっても或はコポリマーの場合のように異なってもよい。

本発明のポリマーはコポリマーであっても或はホモポリマーであってもよく、 $\pi$ 電子共役系を与える主鎖構造を有する。かかるポリマー主鎖の例

はポリピロール、ポリチオフェン、ポリイソチアナフテン、ポリアニリン、ポリ-p-フェニレン及びこれらのコポリマーを含み、これらに制限されない。上述した繰り返し構造は、どこでも、1つ又はそれ以上の「 $-R-X-M$ 」機能で置換した約0.01~約モル%のモノマーを構成するのがよい。高導電率を必要とする用途では、通常少なくとも約10モル%、代表的には約50~100モル%のモノマー単位を置換する。半導体の用途では、置換するモノマー単位は約10モル%より少ないのが普通であるが、約0.1~約0.01モル%程に少ないことが時にはある。

I及びIa式によって表わすポリヘテロサイクルモノマー単位は、 $-R-X-M$ 官能基により一置換か或は二置換のいずれかをしたモノマー単位を含む。同様に、II及びIIa式で表わすポリアニリンモノマー単位は、「 $-R-X-M$ 」置換基1、2、3又は4個で置換したモノマー単位を含む。本発明は、これらの異なるタイプの置換されたモノマー単位を含むコポリマーをも同様に意図する。

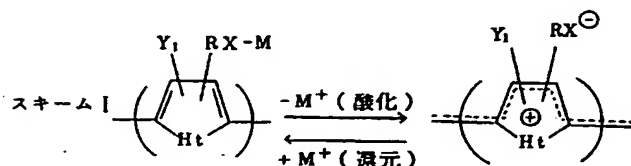
本発明のホモポリマー及びコポリマーの両方において、ポリマーの約0.01~100モル%がプレnstテッド酸を備えるべきである。

好ましい具体例では、本発明は上記I或はII式で与える電氣的に中性のポリマーを含む。ポリマーを導電性にさせるために、ポリマーを酸化してM成分を除き及びIa或はIIaに従う繰り返しの両性イオン構造を含有するポリマーを生じなければならない。好ましい具体例において、例えばHtはNH、S、O、Se及びTeから成る群より選ぶのがよく；MはH、Na、Li或はKにするのがよく；XはCO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>或はHPO<sub>3</sub>にするのがよく；Rは直鎖のアルキル或はエーテル基[すなわち、 $-(CH_2)_x-$ 或いは $-(CH_2)_yO(CH_2)_z-$ (ここで、X及び(y+2)は1~約10である)]である。特に好ましい具体例では、HtはNH或はSであり；MはH、Li或はNaであり；XはCO<sub>2</sub>或はSO<sub>3</sub>であり；Rは炭素数2~約4の線状アルキルであり；ポリマーの置換したモノマーは $-R-X-M$ 基で

一置換か或いは二置換する。

ポリマーの両性イオン形を「脱ドーピングする」ためには、電荷をドーピングで用いたのと反対方向に供給すればよい（代りに、温和な還元剤を上で検討した通りに用いてもよい）。M成分をポリマー中に移動させて $X^-$ 対イオンを中和する。こうして、脱ドーピングプロセスはドーピングプロセスと同じように速い。

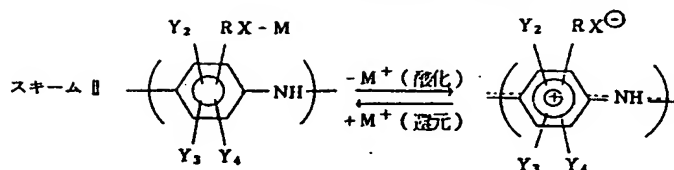
スキームⅠ及びスキームⅡは上記のポリマー（モノ置換の具体例を示す）の酸化及び還元、すなわち電気的に中性形と導電性の両性イオン形との間の転移を表わす：



これらの自己ドーフトポリマーが有する導電率は少なくとも約  $1 \text{ s/cm}$ （例 14 参照）であり、及び代表的には鎖の長さは約数百のモノマー単位である。代表的には鎖の長さはモノマー単位約 100～約 500 の範囲であり、高い分子量が好ましい。

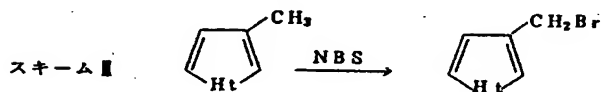
本発明の実施において、プレnstテッド酸基をポリマー中に導入してポリマーを自己ドーピングにする。プレnstテッド酸をモノマーに導入した後に重合或は共重合させてもよい。また、Ⅰ或はⅡ式の未置換のモノマーのポリマー或はコポリマーを作り、次いでプレnstテッド酸をポリマーの主鎖に導入してもよい。

プレnstテッド酸をモノマー或いはポリマーに共有結合させることは当分野の技術の範囲内である。例えば、ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイアティー、70巻、1556頁（1948）参照。例として、スキームⅢに示す通りに、N-ブロモスクシンアミド（NBS）を用いてモノマー或はポリマー主鎖上のアルキル基

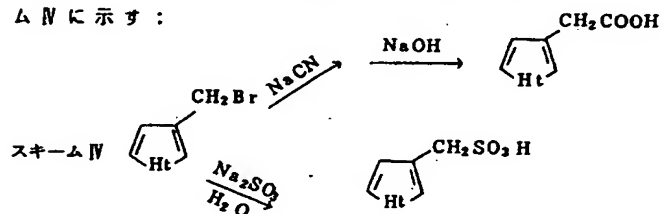


Xが $\text{CO}_2$ である場合、上記の電気化学的転化は $\text{pH} 1 \sim 6$ の範囲で強く $\text{pH}$ に依存する（Ⅰ式で $X = \text{CO}_2$ 及び $M = \text{H}$ の場合の $\text{pK}_a$ は約5である）。他方、Xが $\text{SO}_3$ である場合、上記の電気化学反応は約1～14のずっと広い $\text{pH}$ の範囲にわたり $\text{pH}$ に依存しない（Ⅱ式で $X = \text{SO}_3$ 及び $M = \text{H}$ の場合の $\text{pK}_a$ は約1である）。すなわち、スルホン酸誘導体は実質的には任意の $\text{pH}$ において電荷され、カルボン酸誘導体は低い方の $\text{pH}$ においてのみ電荷される。それで、ポリマー溶液の $\text{pH}$ を変えることにより、カルボン酸誘導体の導電率を調節することが対応するスルホン酸誘導体の導電率を調節するよりも一層容易である。すなわち、特定のプレnstテッド酸成分の選定は特定の用途による。

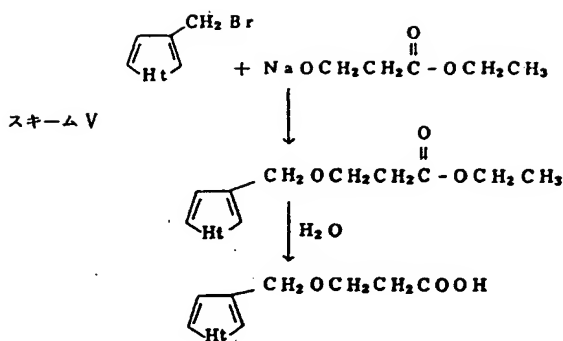
をハロゲン化アルキルに連結することができる：



次いで、ハロゲン化物をシアン化ナトリウム／水酸化ナトリウム或いは亜硫酸ナトリウムで処理した後に加水分解してそれぞれカルボン或いはスルホンプレnstテッド酸にする。この反応をスキームⅣに示す：



エーテル結合基を有するプレnstテッド酸の添加を示す別の例をスキームⅤに示す：



本発明の実施において有用な種々のモノマーの合成を下記の例 1～12 に示す。

本発明のポリマーは、例えばエス・ホッタ等の Synth. Metals 9 巻、381 頁 (1984 年) に記載されている電気化学的方法により、或はウドル (Wudl) 等の J. Org. Chem. 49 巻、3382 頁 (1984 年)、ウドル等の Mol. Cryst. Liq. Cryst. 118 巻、199 頁 (1985 年)、エム・コバヤシ等の Synth. Metals 9 巻、77 頁 (1984 年) に記載されているような化学的カップリング法によって合成することができる。

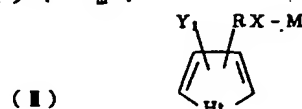
材料の作用電極を与え、白金或はアルミニウム、好ましくは白金の対向電極 (陰極) を与える。約 0.5～5 A/cm<sup>2</sup> の電流を電極にかけ、所望の重合の程度 (或は基体上の高分子フィルムの厚さ) に応じて電解重合反応を数分～数時間行なう。重合反応の温度は約 -30℃～約 25℃ の範囲にすることができるが、好ましくは約 5℃～約 25℃ である。

このようにして製造した両性イオンポリマーを中性の脱ドーブト形に還元することは、電気化学的還元により、或は任意の温和な還元剤、例えばアセトン中のメタノール或はヨウ化ナトリウムで処理して行なうことができる。このプロセスは、反応の完了を確実にするために少なくとも数時間進行させるべきである。

スルホン酸モノマー (X = SO<sub>3</sub>) をメチルエステルとして重合させ (例 14 及び 15 を参照)、一方、カルボン酸誘導体 (X = CO<sub>2</sub>) を酸の形で調製してもよい。スルホン酸誘導体を重合させた後に、ヨウ化ナトリウム等による処理において

電気化学的方法によって (すなわち、陽極上に) 合成する場合、高分子両性イオンを直接作る。化学的カップリング法を用いれば中性ポリマーが生ずる。好ましい合成法は電気化学的方法であり、下記に置換ポリヘテロサイクリック種の製造により例示する。

モノマー III:

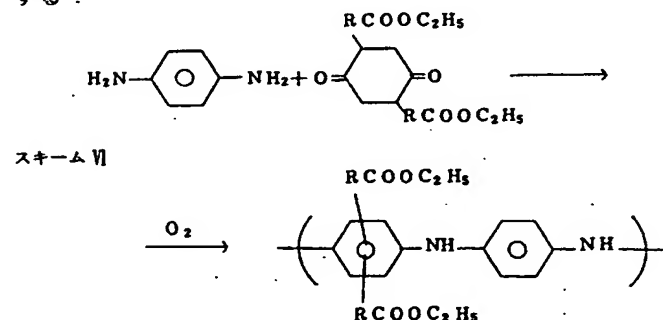


(式中、Ht、Y、R、X 及び M は上述した通りである)

を含有する溶液を、電解質、例えばテトラブチルアンモニウムペルクロレート或はテトラブチルアンモニウムフルオロボレートと共に、適当な溶媒、例えばアセトニトリル (スルホン酸誘導体、すなわち X = SO<sub>3</sub> である場合に特に適している) 中に与える。白金、ニッケル、インジウムスズオキシド (ITO) を被覆したガラス或は他の適当な

メチル基を除去する。

II 及び IIa 式によって表わされるポリアニリンは上記の通りにして電気化学的に合成することができ、或はフェニレンジアミンを適当に置換したシクロヘキサジオンと反応させて作ることができる。下記のスキーム VI はこの後者の合成を例示する:



(R、X 及び M は先に規定した通りである)

I 或いは II 式で表わされる異なるタイプのモノマーの共重合は、上述した同じ手順に従って行なうことができる。好ましい具体例では、大部分のモノマーを上述した通りに -R-X-M 基で少なく



ともモノ置換する。

I 及び II 式のポリマーの複合材料を、水溶性ポリマー、例えばポリビニルアルコール（例 17 参照）及び多糖と共に作ることができる。本発明のポリマーはかなり脆性になり得るので高分子材料を更に用いて複合材料を作ることにより、柔軟性が増し脆性の減少したポリマーが得られる。1 種又はそれ以上の追加の水溶性ポリマーをも所定量含有する I 或は II 式によつて与えるポリマーの水溶液からフィルムをキャストすることができる。この工程において手順上キーとなる基準は 2 種又はそれ以上のポリマーを水に溶解することであるので、追加のポリマーについての唯一の実用的制限は、ポリマーが水溶性であることである。

本発明のポリマーは電気化学電池における電極として用いられる慣用の導電性ポリマーを越える特有の利点を提供する。対イオンがポリマーに共有結合されているため、電池容量は電解質の濃度や溶解度によって制限されない。このことは、最適化電池では、電解質及び溶媒の全量を相当に低

減することができ、こうして得られる電池のエネルギー密度を高めることができる。新規な自己ドーピング機構が与えるイオン輸送の容易に得られるカイネティクスは、迅速な充電、放電並びに一層速いエレクトロクロミックスイッチングに至る。本発明のポリマーを用いて作られる電極は、これらのポリマーからすっきり或はこれらのポリマーを被覆した慣用の基体から作ることができる。慣用の基体は、例えばインジウムスズオキシドを被覆したガラス、白金、ニッケル、パラジウム或はその他任意の適当な電極材料を含むことができる。電極として用いる場合、ポリマーの内部自己ドーピングはスキーム I によって表わす転移を生じる。

本発明の自己ドーフト導電性ポリマーは、また、長期の性能が、ドーバントイオンが絶えず移動性でないことを要する種々のデバイス用途において用いるのに、慣用の導電性ポリマーを越える特有の利点を提供する。このような用途の例はショットキーダイオード、電解効界型トランジスター等の加工を含む。自己ドーフトポリマーでは、ドー

バントイオンはポリマー鎖に共有結合されているため、イオンの拡散の問題（例えば、接点或はインターフェースの近辺）は解決される。

#### 実施例の説明

以下に本発明の好ましい実施例を説明するが、これらは例示の目的であり本発明を制限するつもりはない。本発明の範囲内で変形例が可能なのは当業者には明らかであろう。

#### 実施例 1

##### 2-(3-チエニル)-エチルメタンスルホネートの合成

新しく蒸留した乾燥ピリジン 10 ml に 2-(3-チエニル)エタノール（アルドリッヒケミカル社製）5.0 g ( $7.8 \times 10^{-3}$  モル) を溶解した溶液に、温度 5~10℃ で、メタンスルホニルクロリドのピリジン 20 ml 中溶液 3.62 ml

(1.2 等重) を添加した。添加は約 15~20 分かけて徐々にいった。反応混合物を室温において一晩攪拌し、次いで水とエーテルを収容する分液漏斗に注ぎ入れて急冷した。層が分離され、水

性相をエーテルで 3 回抽出した。有機抽出分を合併し、10% 塩酸で 1 度抽出し、次いで水で抽出し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥した。溶剤を蒸発させ、5.3 g の明褐色油（収率 65%）を得た。また tlc（薄層クロマトグラフィー）( $\text{CHCl}_3$ ) は単一スポットを示した。シリカゲルでクロマトグラフィー精製を行って明黄色油を得た。NMR ( $\text{CDCl}_3$ 、TMS に対する  $\delta$ ): 2.9 s, 3H; 3.1 t, 2H; 4.4 t, 2H; 7.0~7.4 m, 3H。IR (ニート、 $\text{cm}^{-1}$ ): 3100 w, 2930 w, 2920 s, 1415 w, 1355 s, 1335 s, 1245 w, 1173 s, 1080 w, 1055 w, 970 s, 955 s, 903 m, 850 m, 825 w, 795 s, 775 s, 740 w, マススペクトル (MS) 206.0。

#### 実施例 2

##### 2-(3-チエニル)エチルイオダイドの合成

上記のメタンスルホネート (5.36 g,  $2.6 \times 10^{-2}$  モル) を、NaI 7.7 g (2

等量)の30mlアセトン溶液に加え、室温で24時間反応させた。沈澱した $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ を分別した。母液を水に注ぎ込み、クロロホルムで抽出し、有機相を $\text{MgSO}_4$ で乾燥した。溶剤を蒸発したところ、明褐色油が得られ、クロマトグラフィー精製して5.05gの明黄色油(収率82.5%)を得た。NMR及びIRスペクトルは次の通りであった。NMR( $\text{CDCl}_3$ 、TMSに対する $\delta$ ): 3.2 $\square$ 、4H; 7.0~7.4 $\square$ 、3H。IR(KBr、 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ ): 3100 $\square$ 、2960s、2920s、2850w、1760w、1565w、1535w、1450 $\square$ 、1428s、1415s、1390w、1328w、1305w、1255s、1222 $\square$ 、1170s、1152 $\square$ 、1100w、1080 $\square$ 、1020w、940 $\square$ 、900w、857s、840s、810w、770s、695s、633 $\square$ 、MS238。

#### 実施例3

##### 2-(3-チエニル)エタンスルホン酸ナトリ

#### ドの合成

実施例3で調製した塩混合物2gの攪拌した懸濁液に、2mlの蒸留塩化チオニルを滴下した。混合物を30分間攪拌した。氷水で急冷して得た白色固形物を分別し、クロロホルム-ヘキサンから再結晶して800 $\mu$ gの白色結晶を得た。融点は57~58 $^{\circ}\text{C}$ であった。NMR及びIRスペクトルは次の通りであった。NMR( $\text{CDCl}_3$ 、TMSに対する $\delta$ ): 3.4 $\square$ 、2H; 7.0~7.4 $\square$ 、3H。IR(KBr、 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ ): 3100w、2980w、2960w、2930w、1455w、1412w、1358s、1278w、1260w、1225w、1165s、1075w、935w、865 $\square$ 、830 $\square$ 、790s、770w、750 $\square$ 、678s、625 $\square$ 。

元素分析結果は次の通りであった。

#### ウムの合成

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  5.347g ( $4.2 \times 10^{-2}$ モル)の水溶液10 $\square$ に、上記イオダイド5.05g (0.5等量)を添加し、この反応混合物を70 $^{\circ}\text{C}$ に45時間加熱した。得られた混合物を蒸発乾固させ、クロロホルムで洗滌して未反応イオダイド(0.45g)を除去し、またアセトンで洗滌してヨウ化ナトリウムを除去した。残りの固形物は所望のナトリウム塩と過剰の亜硫酸ナトリウム不純物との混合物であり、これをさらに精製しないで次工程に用いた。NMR及びIRスペクトルは次の通りであった。NMR( $\text{D}_2\text{O}$ 、TMSプロパンスルホネートに対する $\delta$ ): 3.1s、4H; 7.0~7.4 $\square$ 、3H; IR(KBr、 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ピークは差引): 1272 $\square$ 、1242s、1210s、1177s、1120 $\square$ 、1056s、760 $\square$ 、678w。

#### 実施例4

##### 2-(3-チエニル)エタンスルホンクロリ

	C	H	Cl	S
計算値	34.20	3.35	16.83	30.43
$\text{C}_6\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_2\text{S}$				
実測値	34.38	3.32	16.69	30.24

#### 実施例5

##### 2-(3-チエニル)-エタンスルホン酸メチルの合成

上記の酸性クロリド(上記実施例4により製造したもの)105 $\mu$ g ( $5 \times 10^{-4}$ mol)を1.5 $\square$ の新しく蒸留した(モレキュラーシーブから)メタノールに加えた攪拌溶液に、室温で1.74 $\square$  (2等量)のN,N-ジイソプロピルアミンを添加した。反応混合物を12時間攪拌し、次いで希塩酸を収容する分液漏斗に移し、クロロホルムで3回抽出した。有機相を合併し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥し、溶剤を留去して明褐色油を得た。これをクロロホルムを溶離剤としてシリカゲルでクロマトグラフィー精製した。得られた無色固形分(収率90%)は融点27~28.5 $^{\circ}\text{C}$ を有し

た。IR、紫外、NMRスペクトルは次の通りであった。IR (ニートフィルム、 $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3100w、2960w、2930w、1450 $\mu$ 、1415w、1355s、1250w、1165s、985s、840w、820w、780 $\mu$ 、630w、615w、UV-可視 [ $\lambda_{\text{max}}$ , MeOH,  $m(\epsilon)$ ]: 234 ( $6 \times 10^3$ )

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMSに対する $\delta$ ):

7.42~7.22q, 1H; 7.18~6.80 $\mu$ , 2H; 3.85s, 3H; 3.6~2.9 $\mu$ , 4H。元素分析は次の通りであった。

	C	H	S
計算値	40.76	4.89	31.08

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2$

実測値	40.90	4.84	30.92
-----	-------	------	-------

#### 実施例 6

##### 2-カルボキシエチル-4-(3-チエニル)ブタン酸エチルの合成

新しく蒸留したDMF 60 $\mu$ に11.2g

	C	H	S
計算値	57.76	6.71	11.86

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$

実測値	57.65	6.76	11.77
-----	-------	------	-------

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMSに対する $\delta$ ):

7.40~7.20t, 1H; 7.10~6.86 $\mu$ , 2H; 4.18q, 4H; 3.33t, 1H; 2.97~1.97 $\mu$ , 4H; 1.23t, 6H。IR (ニートフィルム、 $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2980w、1730s、1450w、1370w、775w。

#### 実施例 7

##### 2-カルボキシ-4-(3-チエニル)ブタン酸の合成

1.4g (24.96 $\mu$  mol)の水酸化カリを7.0 $\mu$ の50%エノール水溶液に溶解した溶液に、実施例6で調整したジエステル (765 $\mu$ 、2.83 $\mu$  モル)を加えた。得られた反応物を室温で2時間かき混ぜ、次いで1晩還流した。得られた混合物を氷-10% HCl 中に注ぎ入れ、次

(69.94 $\mu$  モル)のマロン酸ジエチルを溶解した攪拌溶液に、NaHの60%油分散液2.85g (69.94 $\mu$  モル)を添加した。30分間かき混ぜた後、20 $\mu$ のDMF中に15.86g (66.61 $\mu$  mol)の2-(3-チエニル)エチルイオダイド(前述の方法で製造したもの)を溶解したものを10分間かけて滴下することにより添加した。反応混合物を室温で1時間攪拌し、次いで140 $^{\circ}\text{C}$ に4時間加熱した。冷却した後、反応物を氷冷希塩酸中に注入し、次いでエーテルで6回抽出した。有機相を合併し、水洗し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥し、蒸発を行って褐色油を得た。50%ヘキサン-50%クロロホルムを用いてシリカゲルでクロマトグラフィー分離したところ、98%の収率で無色油を得た。元素分析の結果は次の通りであった。また、NMR、IRスペクトルも示す。

いでエーテル抽出を3回行なった。有機相を合併し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥して収率90%で白色固形分を得た。これをクロロホルム-ヘキサンから再結晶させ無色針状粉を得た。次の特性を有した。融点: 118~119 $^{\circ}\text{C}$ 、NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ , TMSに対する $\delta$ ): 12.60brs, 2H; 7.53~6.80 $\mu$ , 3H; 3.20t, 1H; 2.60t, 2H; 1.99q, 2H。IR ( $\text{KBr}$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2900w, 1710s, 1410w, 1260w, 925w, 780s、元素分析値は次の通りであった。

	C	H	S
計算値	56.45	5.92	18.83
$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$			
実測値	56.39	5.92	18.67

#### 実施例 8

##### 4-(3-チエニル)ブチルメタンスルホネートの合成

4-(3-チエニル)ブタン酸(CA69:18565x、CA72:121265k)を実施例7で調整したカルボン酸の標準的な熱脱カルボキシル化により製造した。この化合物を同じく標準的な方法により還元して4-(3-チエニル)ブタノール(CA70:68035r、72:121265k)を得た。

1.05g ( $6.7 \times 10^{-3}$  mol)の4-(3-チエニル)ブタノールを25mlの新しく乾留したピリジンに溶解した溶液に、25℃で0.85g (1.1等量)のメタンスルホニルクロリドを添加した。この添加は数分間にわたって徐々にいった。反応混合物を室温で6時間かき混ぜ、次いで水-HCl及びエーテルを収容した分液漏斗に注ぎ入れて急冷した。有機相を分離し、水性相を一度10%塩酸で抽出し、水で抽出し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥した。溶媒の蒸発により、1.51gの明褐色油(収率95%)を得た。tlc( $\text{CHCl}_3$ )は単一スポットを示した。分析の結果は次の通りであった。

ム中60%ヘキサンで抽出)し、1.34gの無色油(収率78%)を得た。測定値は次の通りであった。NMR( $\text{CDCl}_3$ 、TMSに対する $\delta$ ):1.53~2.20 $\tau$ 、4H;2.64 $\tau$ 、2H;3.17 $\tau$ 、2H;6.83~7.10 $\delta$ 、2H;7.13~7.37 $\tau$ 、1H。IR(KBr、 $\nu$ 、 $\text{cm}^{-1}$ ):2960s、2905s、2840s、1760w、1565w、1535w、1450s、1428s、1415s、1190s、750s、695 $\tau$ 、633 $\tau$ 、MS266.0、元素分析は次の通りであった。

	C	H	I	S
計算値	36.10	4.17	47.68	12.05
$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{IS}$				
実測値	37.68	4.35	45.24	12.00

#### 実施例10

##### 4-(3-チエニル)ブタンスルホン酸ナトリウムの合成

1.271g ( $1 \times 10^{-2}$  mol)の $\text{Na}_2\text{S}$

	C	H	S
計算値	46.13	6.02	27.36
$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2$			
実測値	45.92	5.94	27.15

NMR( $\text{CDCl}_3$ 、TMSに対する $\delta$ ):

2.0~1.5brs、4H;2.67brt、2H;2.97s、3H;4.22t、2H;7.07~6.80 $\delta$ 、2H;7.37~7.13、1H。

#### 実施例9

##### 4-(3-チエニル)ブチルイオダイドの合成

実施例8で調整した上記のメタンスルホネート(1.51g、 $6.4 \times 10^{-3}$ )を1.93g (2等量)の $\text{NaI}$ を14mlのアセトンに溶かした溶液に加え、室温で1晩反応させた。反応混合物を加熱して5時間還流させた。沈殿した $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ を濾別した。濾液を水に注入し、クロロホルムで抽出し、有機相を $\text{MgSO}_4$ で乾燥した。溶剤を乾燥して明褐色油を得、これをクロマトグラフィー精製(シリカゲル、クロロホルム

$\text{O}_3$ の2ml水溶液に、実施例9で調整した上記イオダイド1.34g (0.5等量)を加えた。反応混合物を加熱して18時間還流した。得られた混合物を蒸発乾固させ、次いでクロロホルムで洗滌して未反応イオダイドを除去し、アセトンで洗滌してヨウ化ナトリウムを除去した。残りの固形分は所望のナトリウム塩と、過剰の亜硫酸ナトリウム不純物との混合物であり、さらに精製することなく後続工程でそのまま用いた。測定値は次の通りであった。NMR( $\text{D}_2\text{O}$ 、TMSプロパンスルホネートに対する $\delta$ ):1.53~1.97 $\tau$ 、4H;2.47~3.13 $\tau$ 、4H;6.97~7.20 $\delta$ 、2H;7.30~7.50 $\delta$ 、1H。IR(KBr、 $\nu$ 、 $\text{cm}^{-1}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ピーク差引):2905w、1280 $\tau$ 、1210s、1180s、1242 $\tau$ 、1210s、1180s、1130s、1060s、970s、7700s、690w、630s、605s。

#### 実施例11

##### 4-(3-チエニル)ブタンスルホニルクロラ

イド

上記実施例10の塩混合物1.00gを10mlの新たに蒸留したDMSに懸濁した攪拌液に、1.43gの蒸留塩化チオニルに添加した。混合物を3時間かき混ぜた。氷水で急冷した液をエーテルで2回抽出し、次いでその有機相を $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥して淡黄色油5.66gを分離し、この油をクロマトグラフィー分離（シリカゲル、及びクロロホルム使用）した後晶出させた（融点26~27℃）。NMR等は次の通りであった。NMR（ $\text{CDCl}_3$ 、TMSに対する $\delta$ ）：1.45~2.38 $\tau$ 、4H；2.72 $\tau$ 、2H；3.65 $\tau$ 、2H；6.78~7.12 $\delta$ 、2H；7.18~7.42、1H。IR（ニートフィルム、 $\nu$ 、 $\text{cm}^{-1}$ ）：3120 $\omega$ 、2920 $\omega$ 、2870 $\omega$ 、1465 $\omega$ 、1370 $\omega$ 、1278 $\omega$ 、1260 $\omega$ 、1160 $\omega$ 、1075 $\omega$ 、935 $\omega$ 、850 $\omega$ 、830 $\omega$ 、7765 $\omega$ 、680 $\omega$ 、625 $\omega$ 、585 $\omega$ 、535 $\omega$ 、510 $\omega$ 、元素分析は次の通りであった。

	C	H	S
計算値	46.13	6.02	27.36
$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_3$			
実測値	45.97	5.98	27.28
IR（ニートフィルム、 $\nu$ 、 $\text{cm}^{-1}$ ）：	3100 $\omega$ 、2970 $\omega$ 、2860 $\omega$ 、1460 $\omega$ 、1410 $\omega$ 、1350 $\omega$ 、1250 $\omega$ 、1160 $\omega$ 、982 $\omega$ 、830 $\omega$ 、800 $\omega$ 、770 $\omega$ 、710 $\omega$ 、690 $\omega$ 、630 $\omega$ 、613 $\omega$ 、570 $\omega$ 、		
UV-vis [ $\lambda_{\text{max}}$ 、MeOH、 $\text{nm}(\epsilon)$ ]：	220 ( $6.6 \times 10^3$ )、		
NMR（ $\text{CDCl}_3$ 、TMSに対する $\delta$ ）：	7.33~7.13 ( $\tau$ 、1H)、7.03~6.77 ( $\delta$ 、2H)、3.83 ( $\tau$ 、3H)、3.09 ( $\tau$ 、2H)、2.67 ( $\tau$ 、2H)、2.2~1.5 ( $\tau$ 、4H)。		

実施例13チオフエン-3-酢酸の重合

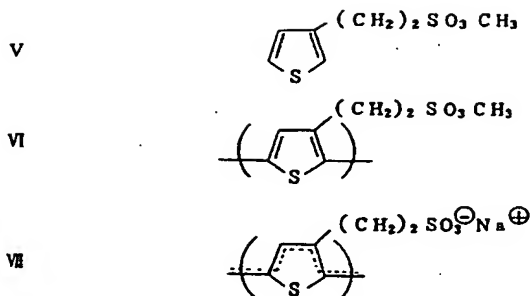
	C	H	Cl	S
計算値	40.25	4.64	14.35	26.86
$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}_2\text{S}_2$				
実測値	40.23	4.69	14.94	26.68

実施例124-(3-チエニル)ブタンスルホン酸メチルの合成

実施例11で調製した上記酸クロリド3.62g（ $1.5 \times 10^{-3}$  mol）を新たに蒸留（モレキュラーシーブによる）したメタノールに溶解した攪拌溶液に、3.92g（2等量）のN,N-ジイソプロピルエチルアミンを室温で加えた。反応混合物を2時間かき混ぜ、次いで希HCl水溶液を収容した分液漏斗に移し、クロロホルムで3回抽出した。有機相を合体させ、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥した後に、溶剤を蒸発させて明褐色油を得た。この油をヘキサン40%のクロロホルムを溶離剤として用いてシリカゲルによりクロマトグラフ分離した。得られた無色油（収率84%）は次の分析値を有した。

エス. ホッタ等の「Synth. Metals」（既述）に記載の電気化学的重合法に従がい、アセトニトリルを溶剤とし、 $\text{LiClO}_4$ を電解質として用いて、室温において上式Ⅳのチオフエン-3-酢酸を重合した。青黒色フィルムが生成した。これは、式Ⅱ（ $\text{Y}_1 = \text{H}$ 、 $\text{Y}_2 = -\text{R}-\text{X}-\text{M}$ 、 $\text{Ht} = \text{S}$ 、 $\text{X} = \text{CO}_2$ 、 $\text{M} = \text{H}$ ）の両性イオンポリマーの形成を示している。このポリマーフィルムを電気化学的に循環させたところ、青黒色から黄褐色に変色した。これはポリマーが両性イオン形から式Ⅰで示される中性形へ戻ったことを示す。赤外スペクトルは提案した構造と一致した（第1図及び第2図参照）。

実施例25ポリ(チオフエン-3-(2-エタンスルホン酸ナトリウム))

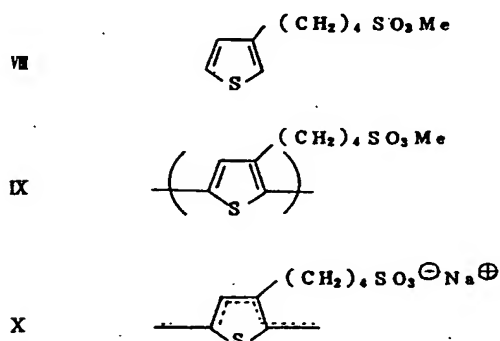


チオフエン-3-(2-エタンスルホン酸メチル) (式V) を既述の方法で製造した。この単量体の重合は、重合温度を $-27^{\circ}\text{C}$ に保った点を除いて実施例13と同じ方法によった。得られたポリマー (「P3-ETSメチル」、VI式) をアセトン中でヨウ化ナトリウムで処理したスルホン基官能基からメチル基を除去し、ポリマーの対応したナトリウム塩すなわちポリ (チオフエン-3-(2-エタンスルホン酸ナトリウム) (「P3-ETNa」) (式VII) を充分な収率 (約98%) で得た。上記のポリマーメチルエステル及びポリマーナトリウム塩は赤外及び紫外スペクトル計及

ストしたものをを用いた、標準の4プローブ技術により測定した。シュウ素に露出すると、P3-ETNaの電気伝導度は約 $1\text{ s/cm}$ に上昇した。

#### 実施例15

ポリ (チオフエン-3-(4-ブタンスルホン酸ナトリウム))



チオフエン-3-(4-ブタンスルホン酸メチル) (式VIII) を既述の方法で製造した。重合は実施例13、14に記載したと同一の条件及び方法

び元素分析により特定された (第3図及び第4図参照)。ナトリウム塩は水に任意の比率で溶解することが分り、水性溶液からフィルム状に沈延 (キャスト) 成形しうることが分った。

電気化学セルをガラス中に構成し、電気化学ドーピング及び電荷蓄積を光電気化学スペクトル計で測定した。セルはITO被覆ガラス (アノードとして役立つ) 上に上記ポリマーのフィルムを形成したもの、白金対電極 (カソード)、銀/塩化銀基準電極、及びテトラブチルアンモニウムパークロレート電解質より構成された。第5図は、順次に高電圧に帯電したセルについてP3-ETNaの近赤外IRスペクトルを示している。 $\pi-\pi^*$  遷移が消尽し、それに伴って振動子強度の2つの特性赤外バンドへの移行するという点で、得られた結果は導電性ポリマーに典型的なものである。第5図の結果は可逆電荷蓄積及びエレクトロクロミズム (電気呈色性) を示している。

電気伝導度は、全接点を予め付着したガラス基体上に、重合体水溶液から重合体フィルムをキャ

で行った。得られたポリマー (P3-BTSメチル、式IX) をアセトン中ヨウ化ナトリウムで処理したところ、充分な収率でチオフエン-3-(4-ブタンスルホン酸ナトリウム) (「P3-BTNa」、式X) が得られた。重合メチルエステル (式IX) 及び対応するナトリウム塩 (式X) は分光測定 (IR、UV可視) 及び元素分析により求めた。ナトリウム塩は水に任意の割合で溶解し、水溶液からのキャストによるフィルム形成を可能にするものであった。

電気化学セルを実施例14に従って構成して、光電気化学分光測定により電気化学的ドーピング及び電荷蓄積を決定した。第6~7図はP3-BTNa及びP3-BTSメチルの順次に増大する電圧まで帯電したセルについての可視近赤外スペクトルを示す。実施例14と同様に、 $\pi-\pi^*$  遷移が消尽し、それに伴って振動子強度が2つの特性赤外バンドにシフトする点で、導電性ポリマーに典型的なものであることが分った。実施例14と同様に、第6~7図の結果は、可逆的

電荷蓄積及びエレクトロクロミズムを示す。

#### 実施例 16

##### ポリ(チオフェン-3-(2-エタンスルホン酸)) の重合と分析

既述の方法によりチオフェン-3-スルホン酸ナトリウム重合体を製造し、水に溶解し、酸性形の陽イオン交換樹脂のイオン交換クロマトグラフ分離にかけた。暗褐色流出物の原子吸光分析により、水素がナトリウムで完全に置換されていることが分った。第8図はポリマーフィルムに対して行ったサイクル電解電圧測定の結果を示す(P<sub>3</sub>-ETSH/I TO ガラス作用電極、白金対電極、アセトニトリル中銀/塩化銀基準電極、フッ化ホウ酸-トリフルオル酢酸電解質)。同図は、P<sub>3</sub>-ETSHが、強酸性媒体中で銀/塩化銀に対し+0.1Vと+1.2Vの間でサイクルしたとき、電気化学的に強じんな重合体であることを示している。図には2本の酸化曲線が示されており、第1のものはオレンジ色から緑色への変化に対応している。重合体はサイクルでき、100mV/秒

において安定性がほとんど変動しないで対応した色変化が観測された。

電気化学セルをガラス中に構成し、光電気化学分光測定により、電気化学的ドーピング及び電荷蓄積を測定した。セルはITOガラス(アノード)上のポリマーフィルム、白金対電極(カソード)、アセトニトリル中銀/塩化銀基準電極、フッ化ホウ酸-トリフルオル酢酸電解質より成るものであった。

第9図は順次高い開路電圧に荷電したセルについて測定したP<sub>3</sub>-ETSHの可視近赤外スペクトルを示す。この場合、ポリマーは強酸性電解液中で自然にドーピングすることが観測された。第9図の結果は、可逆的な電荷蓄積及びエレクトロクロミズムを示す。短時間に自己ドーピングレベルを制御することは、平衡回路電圧よりも低い電圧を印加することにより達成された。

#### 実施例 17

##### 重合体複合体の調整

ポリ(チオフェン-3-(2-エタンスルホン

酸)) (P<sub>3</sub>-ETSH) 実施例 16 により製造し、これを次のように複合体の製造に用いた。上記化合物をポリビニルアルコール水溶液と混合し、中性ポリマーをキャストしてフィルムとした。自立性の弱いオレンジ色のフィルム(青黒色両性イオン性ポリマーとは違って電荷的に中性)はすぐれた機械特性(柔軟で、平滑で、可撓性)を有し、補償により化学ドーピング及び脱ドーピングすることができた。ポリマー複合体を導電性にするこの方法は、P<sub>3</sub>-ETSHまたはP<sub>3</sub>-BTSHに関連して任意の水溶性ポリマーの使用に広く応用しうる。

#### 実施例 18

##### 2,5-ジカルボキシエチル-1,4-シクロ ヘキサジオン及びp-フェニレンジアミンの ポリマーの製造

新しく蒸留したブタノール380ml中に8.51g(33.21mmol)の2,5-ジカルボキシエチル-1,4-シクロヘキサジオンを懸濁させ、これにブタノール20ml中に

3.59gのp-フェニレンジアミンを溶解したものを添加し、次いで40mlの水酢酸を加えた。切られた混合物を加熱して36時間還流させ、次いで12時間酸系に露出して還流させ、熱処理し、固形分をエーテルで洗滌し、ソックスレー抽出器中で次の溶剤により抽出した。クロロホルム(6日間)、クロルベンゼン(5日間)、及びエーテル(4日間)。この処理により、黒ずんだ固形分8.42gが得られた。元素分析およびIRは次の通りであった。

	C	H	N
計算値	65.84	6.14	8.53
C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
実測値	65.55	6.21	8.71
IR (KBr, ν, cm <sup>-1</sup> )	3350w, 3240w, 2980#, 2900w, 1650s, 1600s, 1510s, 1440#, 1400w, 1220s, 1090w, 1065s, 820w, 770#, 600w, 495w.		

#### 実施例 19

ポリアニリンジカルボン酸

上記ポリマーのジエステルをDMF中に懸濁し、水酸化ナトリウム50%（重量）水溶液で処理した。反応混合物を厳密な無酸素条件下で100℃に48時間加熱した。混合物を冷却し、それを氷/HCl混合物中に投入し、濾過した。この生成物の赤外吸収（IR）スペクトルは次の点にピークを有した。3100～2900br、1600s、1500s、1210s。

4. 図面の簡単な説明

第1図はポリ（チオフェン-3-酢酸）の赤外スペクトルである。

第2図はポリ（チオフェン-3-酢酸ナトリウム塩）の赤外スペクトルである。

第3図はポリ（メチルチオフェン-3-（2-エタンスルホン酸））の赤外スペクトルである。

第4図はポリ（チオフェン-3-（2-エタンスルホン酸ナトリウム塩））の赤外スペクトルである。

第5図はポリ（チオフェン-3-（2-エタンスルホン酸）ナトリウム塩）の一連の可視近赤外スペクトルを示す。

第6図はポリ（チオフェン-3-（4-エタンスルホン酸）ナトリウム塩）の一連の可視近赤外スペクトルを示す。

第7図はポリ（チオフェン-3-（4-ブタンスルホン酸）ナトリウム塩）の一連の可視近赤外スペクトルを示す。

第8はポリ（チオフェン-3-スルホン酸）のフィルムで行なったサイクリックボルタンメトリーの結果を示す。

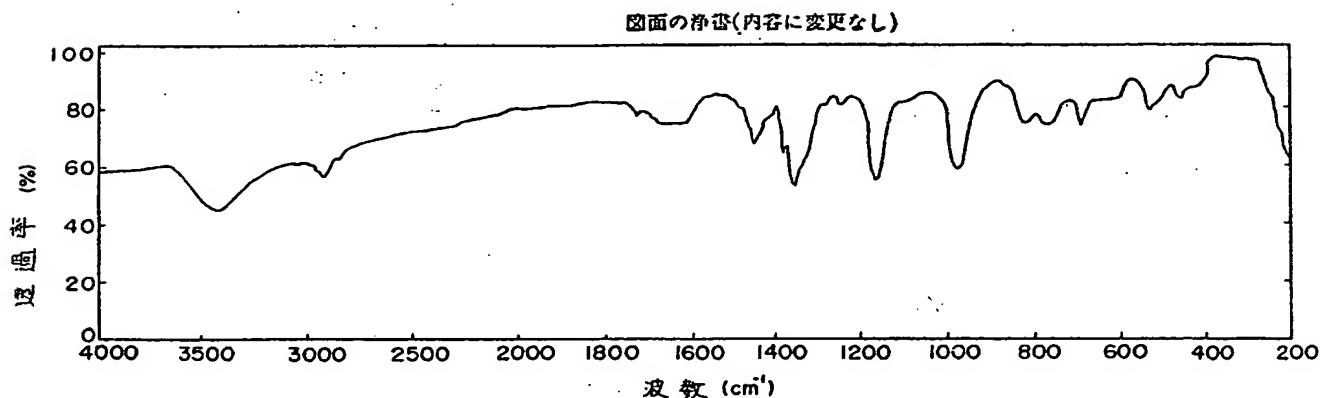
第9図はポリ（チオフェン-3-スルホン酸）の一連の可視近赤外スペクトルを示す。

代理人の氏名

食内 弘 弘

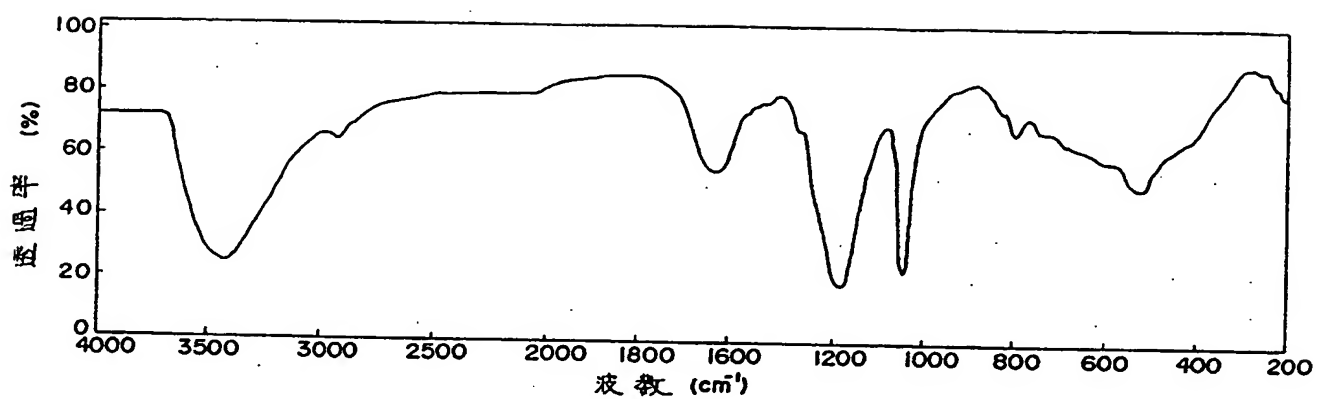
同

風間 弘 志

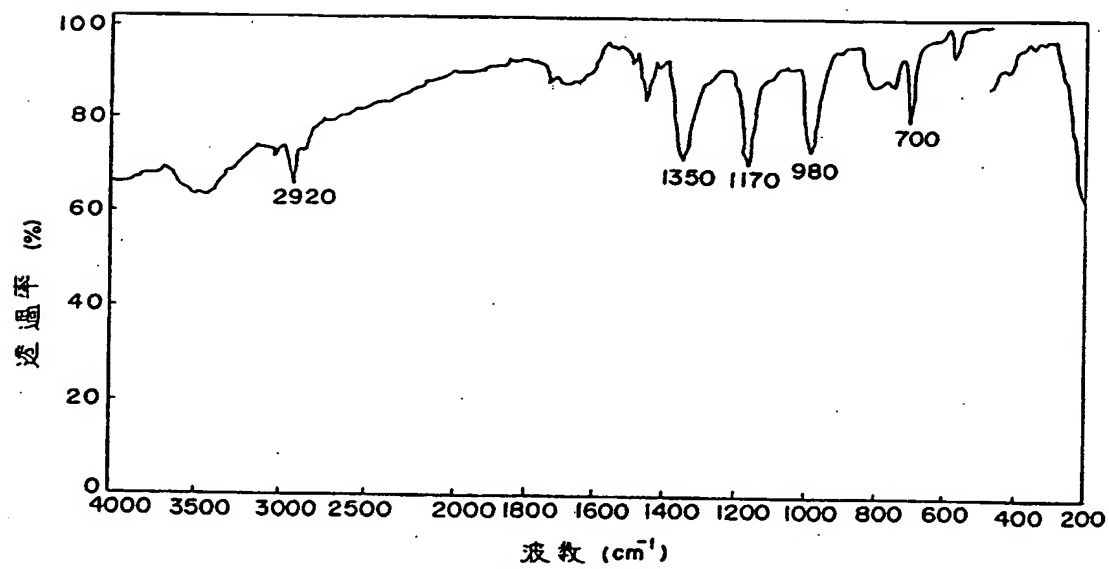


第1図

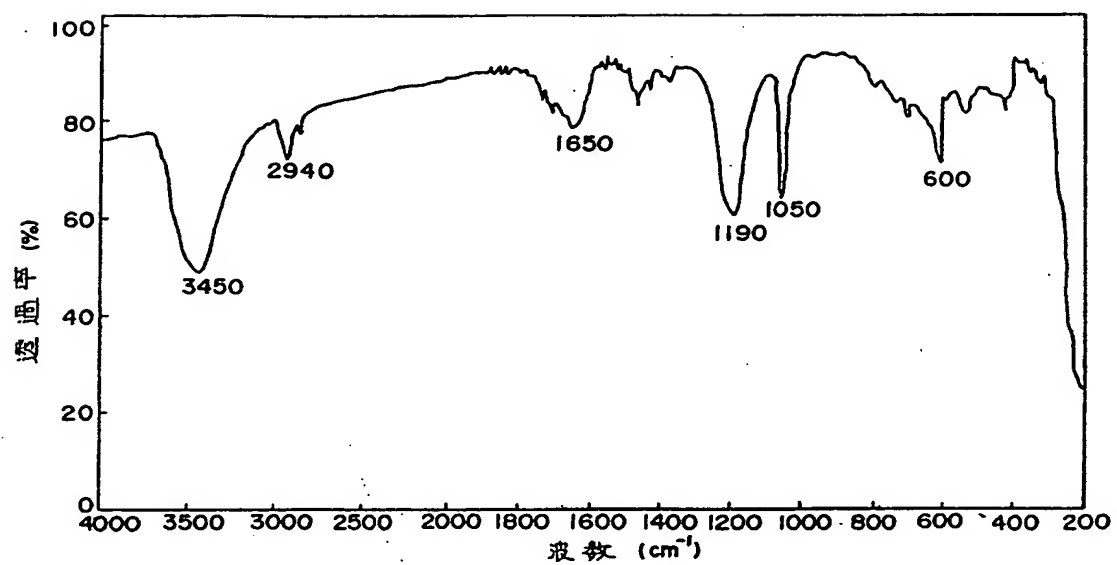




第2図

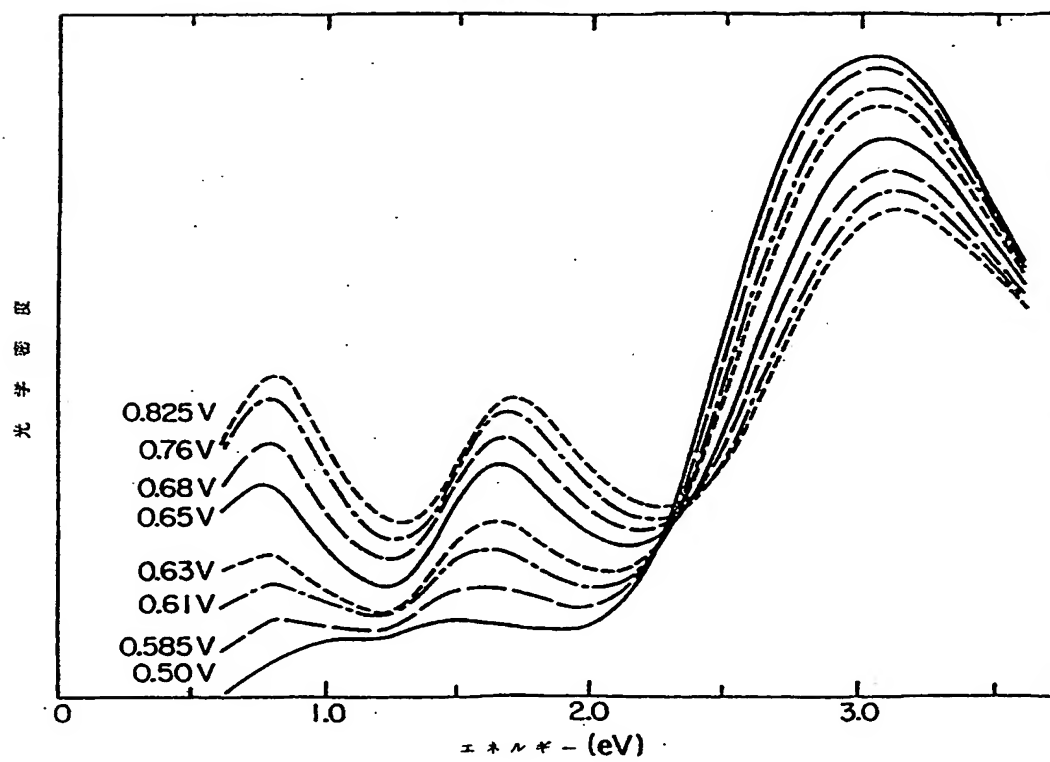


第3図

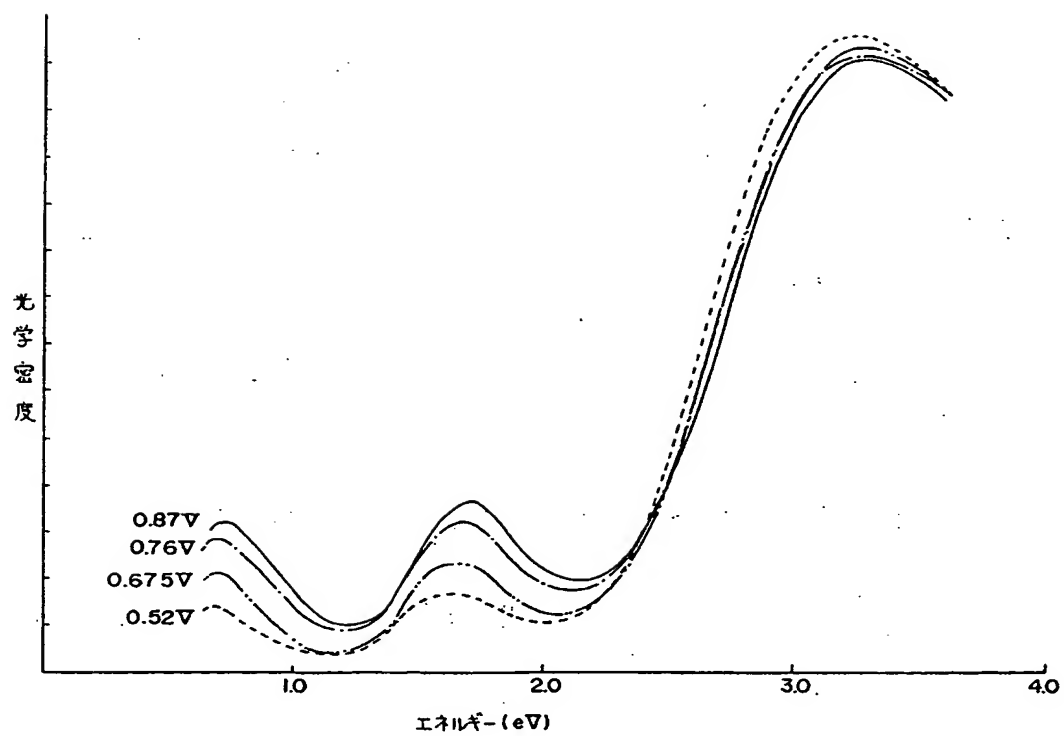


第4図

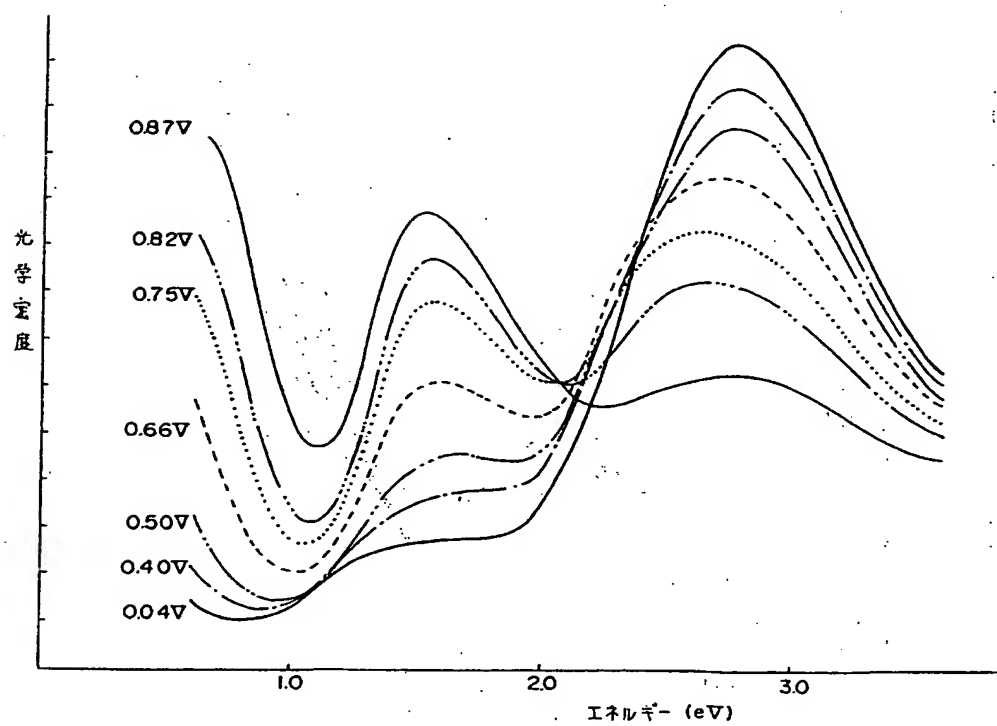
第5図



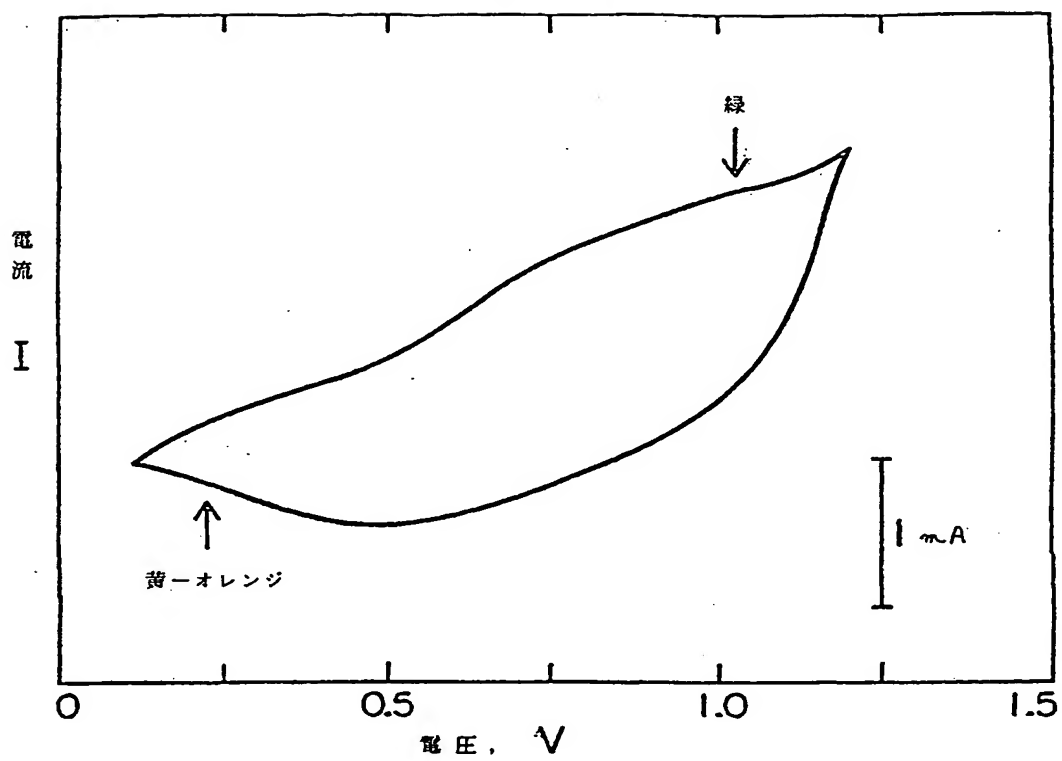
第6図



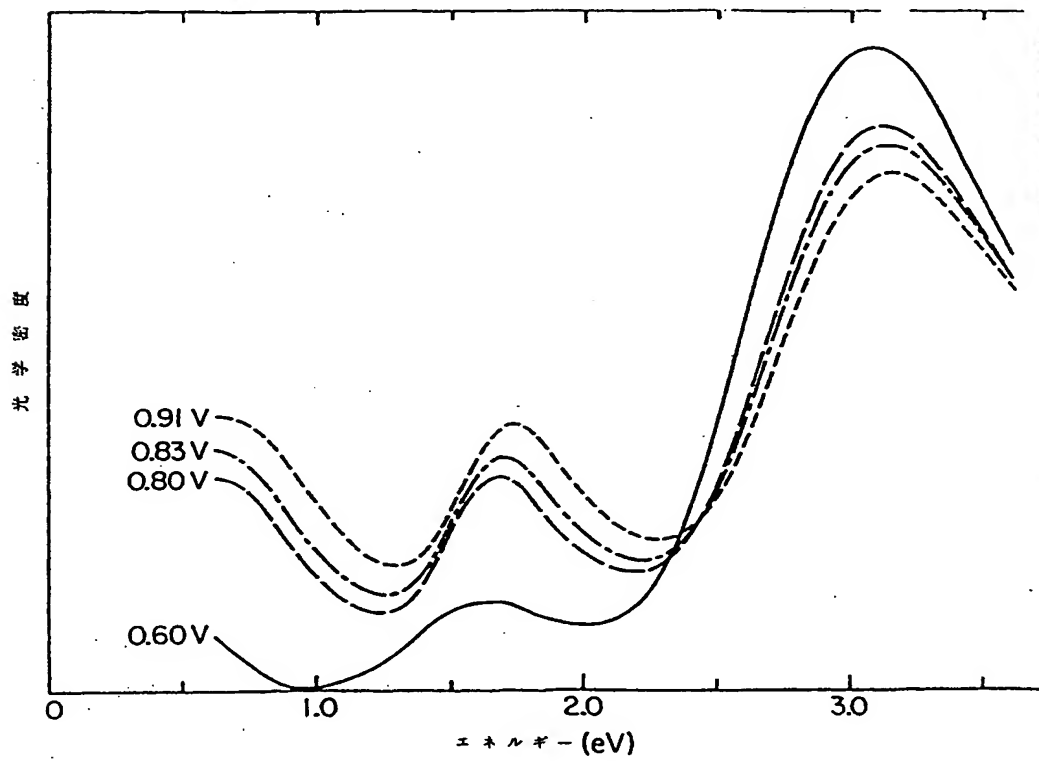
第7図



第 8 図



第 9 図



## 手 続 補 正 書

## 補 正 の 対 象

昭和62年 6月22日

明細書の特許請求の範囲・発明の詳細な説明の欄

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿

事件の表示 昭和62年 特 願第 65767 号

発 明 の 名 称 自己ドーピング機能を有する導電体及び  
新規高分子化合物

補正をする者

事件との関係

特許出願人

名 称 (200) 昭和電工株式会社

代 理 人

〒103

住 所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館  
電 話 273-6436 番

氏 名 (6781) 井理士 倉 内 基 弘

同

住 所 同 上

氏 名 (8577) 井理士 風 間 弘 志

~~補正命令通知の日付~~~~補正により増加する発明の数~~

補 正 の 内 容 別紙の通り

- 1 特許請求の範囲を別紙の通りに訂正する。
- 2 明細書8頁8行の「ポリマー」を「導電性ポリマー」に訂正する。
- 3 同同頁10行の「自体」を「それ自体」に訂正する。
- 4 同10頁10～11行の「導電性にさせる」を「導電性になる」に訂正する。
- 5 同同頁下から7行の「それで」を「それにより」に訂正する。
- 6 同12頁11行の「電池」を「セル」に訂正する。
- 7 同17頁6行の「約モル%」を「約100モル%」に訂正する。
- 8 同18頁下から7行の「 $-(CH_2)_X-$ 」を「 $-(CH_2)_x-$ 」に訂正する。
- 9 同同頁下から6行の「X」を「x」に訂正する。
- 10 同20頁下から7行の「電荷」を「荷電」に訂正する。
- 11 同22頁下から2行の「添加」を「附加」に訂正する。
- 12 同25頁1行の「与え」を「準備し」に訂正する。
- 13 同同頁2行の「与える」を「準備する」に訂正する。
- 14 同同頁10行の「脱ドーブト形」を「脱ドーブ形」に訂正する。
- 15 同27頁下から6、3及び1行の「電池」を「セル」に訂正する。
- 16 同28頁1行の「電池」を「セル」に訂正する。
- 17 同29頁2行の「接点」を「接合部」に訂正する。
- 18 同同頁下から8行の「アルドリツヒ」を「アルドリツテ」に訂正する。
- 19 同同頁下から6～4行の「メタンスルホニルクロリド…を添加した。」を「メタンスルホニルクロリド3.62ml(12等量)をピリジン20mlに溶かした溶液を添加した。」に訂正する。
- 20 同同頁下から2行の「収容する」を「入れた」

に訂正する。

21. 同30頁下から3行、32頁3及び7行の「イオダイド」を「アイオダイド」に訂正する。
22. 同34頁8行の「酸性クロリド」を「酸クロリド」に訂正する。
23. 同37頁下から5行の「エノール」を「エタノール」に訂正する。
24. 同39頁9～10行の「新しく乾留したビリジン」を「新しく蒸留した乾燥ビリジン」に訂正する。
25. 同40頁下から10行、42頁1～2行及び5行の「イオダイド」を「アイオダイド」に訂正する。

(式中、Htはヘテロ基であり、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>及びY<sub>4</sub>は独立に水素、-R-X-Mから成る群より選び、Rは炭素数1～10の線状又は枝別れアルキル、エーテル、エステルあるいはアミド成分であり、Xはプレnstテッド酸アニオンであり、Mは酸化した場合に正の一価対イオンを生じる原子である)。

から選ぶ特許請求の範囲第1項記載のポリマー。

3. HtはNH、S、O、Se及びTeから成る群より選び、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>及びY<sub>4</sub>は水素であり、Rは炭素数1～10の直鎖アルキル或はエーテル基であり、XはCO<sub>2</sub>或はSO<sub>3</sub>であり、MはH、Li、Na及びKから成る群より選ぶ特許請求の範囲第2項記載のポリマー。

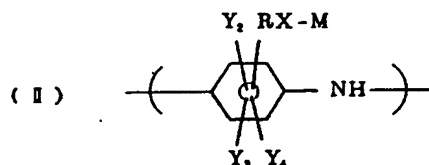
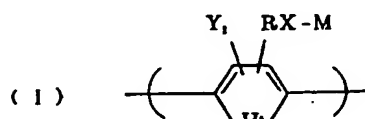
4. HtはNH或はSであり、Rは炭素数2～4の線状アルキルであり、MはH、Li及びNaから成る群より選ぶ特許請求の範囲第3項記載のポリマー。

5. プレンステッド酸基を共有結合させて成る前記モノマー単位をI式の構造によって与える

## 2. 特許請求の範囲

1. 多数のモノマー単位から成り、該単位の0.01～100モル%は少なくとも1つのプレnstテッド酸基を共有結合させて成る、主鎖に沿ってπ電子共役系を有する導電性自己ドーフトポリマー。

2. 前記プレnstテッド酸基を共有結合させて成るモノマー単位を下記の構造(I)又は(II)：



特許請求の範囲第3項記載のポリマー。

6. プレンステッド酸基を共有結合させて成る前記モノマー単位をI式の構造によって与える特許請求の範囲第4項記載のポリマー。

7. プレンステッド酸基を共有結合させて成る前記モノマー単位をII式の構造によって与える特許請求の範囲第3項記載のポリマー。

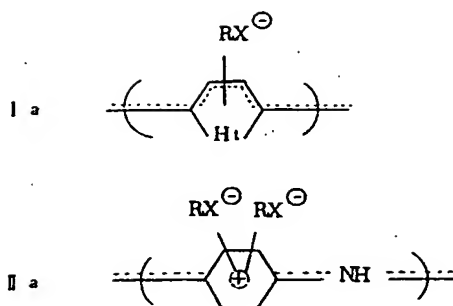
8. プレンステッド酸基を共有結合させて成る前記モノマー単位をII式の構造によって与える特許請求の範囲第4項記載のポリマー。

9. 特許請求の範囲第1項記載のホモポリマー。

10. 特許請求の範囲第1項記載のコポリマー。

11. 特許請求の範囲第1項記載の両性イオン性ポリマー。

12. 前記モノマー単位を下記の構造：

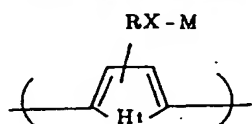


(式中、Ht はヘテロ基であり、R は炭素数 1 ～ 10 の線状又は枝分れアルキル、エーテル、エステル或はアミド成分であり、X はプレnstテッド酸アニオンである)

から選ぶ特許請求の範囲第 1 項記載の両性イオン性ポリマー。

13. Ht は NH、S、O、Se 及び Te から成る群より選び、R は炭素数 1 ～ 10 の直鎖アルキル或はエーテル基であり、X は CO<sub>2</sub> 或は SO<sub>3</sub> である特許請求の範囲第 12 項記載の両性イオン性ポリマー。

により該作用電極における該モノマーの組合を行なって下記式の繰返し構造：



(式中、Ht、M、X 及び R は上に規定した通りである)

を有するポリマーを製造する

工程を含む自己ドーブト両性イオン性ポリマーの製造方法。

18. 前記組合を温度約 -30℃ ～ 約 25℃ に於いて行なう特許請求の範囲第 17 項記載の方法。

19. 前記モノマーをチオフエン-3-酢酸、メチルチオフエン-3-(2-エタンスルホネート) 及びメチルチオフエン-3-(4-ブタンスルホネート) から成る群より選ぶ特許請求の範囲第 17 項記載の方法。

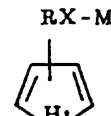
20. メチルチオフエン-3-(2-エタンスルホネート) を含む導電性ポリマーの製造に有用

14. Ht は NH 或いは S であり、R は炭素数 2 ～ 4 の線状アルキルである特許請求の範囲第 13 項記載の両性イオン性ポリマー。

15. 導電性基体の特許請求の範囲第 1 項記載のポリマーで被覆して成る電気化学セル用電極。

16. 導電性基体の特許請求の範囲第 11 項記載のポリマーで被覆して成る電気化学セル用電極。

17. 下記の構造：



(式中、Ht はヘテロ基であり、M は酸化した場合に正の一面対イオンを生じる原子であり、X はプレnstテッド酸基であり、R は炭素数 1 ～ 10 の線状又は枝分れアルキル、エーテル、エステル或はアミドである)

を有するモノマーを含む電解溶液を与え；

該電解溶液中に作用電極及び対向電極を浸漬し；

該作用電極及び該対向電極に電圧をかけ、それ

な化合物。

21. メチルチオフエン-3-(4-ブタンスルホネート) を含む導電性ポリマーの製造に有用な化合物。

22. ポリアニリンジエステルを与え、

該ジエステルをヒドロキシドで処理して該ジエステルを対応するジカルボン酸に転化する

工程を含む自己ドーピングポリアニリンの製造方法。

手続補正書(方式)

補正の対象

昭和62年<sup>9</sup>月<sup>1</sup>日

明細書

図面

1通

特許庁長官 森田明雄 殿

事件の表示 昭和62年 特願第65767号

発明の名称 自己ドーピング機能を有する導電体及び新規高分子化合物

補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (200) 昭和電工株式会社

代理人

〒103

住所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館  
電話 273-6436番

氏名 (6781) 弁理士 倉内 基弘

同

住所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館  
電話 273-6436番

氏名 (8577) 弁理士 風間 弘志

補正命令通知の日付 昭和62年5月12日

補正により増加する発明の数

添付  
書

添付  
書

補正の内容 別紙の通り

明細書及び図面の浄書(内容に変更なし)